

## MOSLSI用ゲート酸化膜の信頼性と製造プロセス

著者	寺本 章伸
号	2722
発行年	2001
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/7995">http://hdl.handle.net/10097/7995</a>

氏 名	寺 本 章 伸
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 13 年 9 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	MOSLSI 用ゲート酸化膜の信頼性と製造プロセス
指 導 教 官	東北大学教授 大見 忠弘
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 室田 淳一 東北大学教授 坪内 和夫 東北大学助教授 須川 成利

## 論 文 内 容 要 旨

IC (Integrated Circuit)において、主に MOS (Metal-Oxide-Silicon) デバイスが用いられている。これは、MOS デバイスが他のデバイスに対し、微細化に有利であったからに他ならない。半導体デバイスは、微細化することによってメモリの大容量化、LOGIC デバイスの高速化を実現しており、素子の微細化自体が半導体開発の目的の一つともなっている。MOS デバイスの微細化は、原則的には素子内の電界を一定にするというスケールリング則に従う。つまり、素子の寸法パラメータを小さくするためには、そのデバイスに印加する電圧を比例して小さくする必要がある。しかし、微細化が進むと、ある程度のしきい値電圧の確保等、電圧は寸法のパラメータほどには小さくならず、素子内の電界は増大している。ゲート絶縁膜に関しては、高速の LOGIC デバイスにおいては、 $0.5\mu\text{m}$  世代で  $10\text{nm}$  程度であった膜厚は、 $0.18\mu\text{m}$  世代では  $3\text{nm}$ 、 $0.14\mu\text{m}$  世代では  $2\text{nm}$  程度と薄膜化を続け、10 分子層以下の膜厚となり、物理的な限界に近づいている。また、ゲート絶縁膜に印加される電界もデバイスの微細化とともに増大しているのが現状である。また、フラッシュメモリに使用されるトンネル酸化膜では、絶縁膜としての機能の他に電子を通過させるために高電界を印加するというアプリケーションが存在する。このように、物理的な限界まで薄膜化され、さらに厳しい環境で使用されようとしているゲート酸化膜の高品質化を行う上では、酸化膜の劣化及び破壊機構を理解することは必要不可欠であり、それに基づいて形成技術を提案することが重要である。本論文では、シリコン酸化膜の劣化・破壊メカニズムを明らかにするとともに、それに基づいた高品質な絶縁膜形成について述べた。

F-N (Fowler-Nordheim) エレクトロン注入による SILC (Stress Induced Leakage Current)の起源を明らかにするため、基板ホットホール注入と F-N エレクトロン注入によって発生されるシリコン酸化膜の

SILC および膜中に蓄積される正電荷の特性を評価した。F・N エレクトロン注入によっても膜中に正電荷が蓄積される。このとき、6.13nm の酸化膜においてトラップされる正電荷の Charge Centroid が Si 基板／酸化膜界面から 3.0nm の場所にあるとすると、それぞれの膜厚の酸化膜への正孔注入に対する正電荷の蓄積は同量である。また、膜厚が 6nm の酸化膜では、ストレス後、ゲート電極に成敗明日を印加した場合と、負バイアスを印加した場合で同様の SILC が発生する。また、そのリーク電流は、トラップを介して流れる部分と、カソード付近に蓄積した正電荷によるエレクトロンに対するエネルギーバリアが小さくなることによって、トンネル電流が大きくなった部分とによることを明らかにした。これらの結果は、基板ホットホール注入法を用いて、ホールをアノードから選択的に注入した場合と同様の特性であり、F・N エレクトロン注入により発生する SILC は、ストレス中にアノードで発生し、酸化膜に注入されるホールによるものであることを示した。

シリコン酸化膜の絶縁破壊のメカニズムについて明らかにするため、F・N ストレス、基板ホットホール注入、基板エレクトロン注入、それぞれの測定手法において、酸化膜の破壊を観察した。TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown) 測定時の温度依存性を評価し、酸化膜の破壊特性が以下の特性を示すことを明らかにした。

(1) Weibull Plot において、同一の  $m$  値である破壊が発生している場合、その面積依存性は、以下の特性に従う。

$$1-F_1(t)=\{1-F_2(t)\}^{S1/S2}$$

(2) 酸化膜寿命は温度が高くなるほど小さくなり、125°C でその活性化エネルギーが変化する。

(3) 125°C 以下での酸化膜寿命の活性化エネルギーは以下の式に従う。

$$E_a=0.83-0.049E_{ox}$$

(4) 7.10nm 程度の比較的厚い膜においては、寿命と電界の関係は以下の式に従う。(図 1)

$$\log(t_{BD}) \propto 1/E_{ox}$$

(5) 4nm 程度の比較的薄い膜においては、寿命と電界の関係は以下の式に従う。

$$\log(t_{BD}) \propto V_G$$

(6) 基板ホットエレクトロン注入法を用いて、酸化膜破壊を発生させた場合、酸化膜破壊までに流れるエレクトロンの電荷量は、そのエネルギーが大きくなるほど、小さくなる。

(7) 基板ホットホール注入法を用いて、酸化膜破壊を発生させると、酸化膜破壊までに流れるホールの総電荷量は、酸化膜に印加される電界によらず一定である。(図 2)

以上より、エレクトロン注入、酸化膜に印加される電界は直接的に破壊を発生させる要因ではなく、酸化膜へのホール注入が酸化膜破壊を発生させることを明らかにした。酸化膜に印加する電界は、酸化膜に

エレクトロンを注入し、そのエレクトロンにエネルギーを与える役割、エレクトロンは、アノードでインパクトイオン化を発生し、ホールを生成する役割、ホールは直接、酸化膜を劣化させ、破壊する役割を果たしている。以上より、デバイスを使用する温度領域では、酸化膜の劣化及び破壊は、酸化膜中に注入されるホールに起因していると考えるのが妥当である。ストレス誘起電流の発生と合わせて考察すると、F-N ストレスのような電氣的なストレスによる酸化膜の劣化及び破壊現象は、そのストレス中に注入されるホールによって発生すると考えられる。

このことから、良質な酸化膜を形成するためにはホール注入に強い酸化膜を形成することが重要であると考えられる。酸化膜中では、酸素欠損がホールトラップと関連するという報告と合わせて、酸化力の強い酸化方法を行うことが、良質な酸化膜を形成するポイントであると考え、 $O^*$ を利用する酸化方法（酸窒化方法）を示した。第一に、酸化を行う際に紫外線をウェハ及び酸素ガスに照射することにより、膜中の結合を切断するとともに  $O^*$ や  $O_3$ を生成させることにより、強い酸化反応を起こし、欠陥の少ない酸化膜形成が行えることを示した。本酸化方法を用いれば、ホールトラップが少なく、TDDDB 寿命が大きく、SILC の小さい純粋な酸化膜ができることを示した。また、この技術を用いれば、反応に用いるエネルギーを UV 光の照射によって与えるため、温度のエネルギーを通常の熱酸化ほど必要とせず、 $600^{\circ}\text{C}$ という低温でも良好な酸化膜を形成できる可能性を示した。同様に  $\text{Kr}/\text{O}_2$  プラズマ酸化法を用いれば、 $400^{\circ}\text{C}$ という低温でホールトラップがほとんどない酸化膜ができることを示した。

また、近年では、PMOS のゲート材料として、ボロンをドーブしたポリシリコンを用いており、そのボロンの酸化膜への拡散抑制のため、ゲート酸化膜中にボロンを導入することが求められている。そこで、本研究では、 $\text{N}_2\text{O}$  ガスを用い、RTA (Rapid Thermal Annealer) と Furnace において、酸窒化膜を形成し、その特性を評価した。Furnace で形成した酸窒化膜は  $4\text{nm}$  程度の膜厚では良好な特性を示すが、厚くなるにつれ、特性が劣化する。一方、RTA で形成した酸窒化膜は、広範囲の膜厚において、純粋な酸化膜と比べても良好な特性を示す。これは、成膜時に  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの分解が Si と反応する場所からの距離により、活性な酸化種の酸窒化反応への寄与が変化することによることを明らかにした。つまり、RTA では、酸窒化反応が発生する位置と  $\text{N}_2\text{O}$  の分解が同時に発生するために活性種が反応に寄与するが、Furnace では、 $\text{N}_2\text{O}$  の分解反応が十分に終了してから、酸窒化反応が起こるため、活性種の寄与がない。そのため、Furnace で形成した膜には結合力の弱い余分な窒素が膜中に含まれてしまい、酸窒化膜の電氣的な特性の劣化が発生している。以上より、温度、ガス等が同様な酸化環境においても活性酸化種を利用する場合と利用しない場合では、膜中の蘇生が大きく変化し、電氣的特性にも大きな影響を与えることを明らかにした。

以上のように、 $O^*$ のような活性な反応種を利用することにより、通常の酸化方法と比較して、良好な電氣的特性を示す酸化膜（酸窒化膜）が形成できることを示した。今後のゲート絶縁膜の展望として、シリ

コン酸化膜の高品質化、シリコン窒化膜を初めとする高誘電率材料を進めていく必要がある。いずれにしても、提案されている高誘電率材料のほとんどの材料は、酸化物であり、本論文で示したように  $O^*$  を使いこなす技術が重要技術と考える。

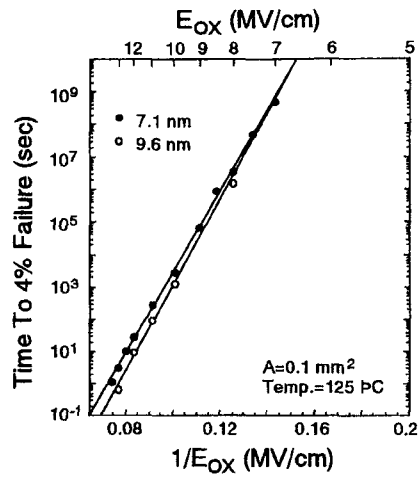


図1 膜厚が7.1nmと9.6nmの酸化膜の絶縁破壊寿命と印加電界の関係

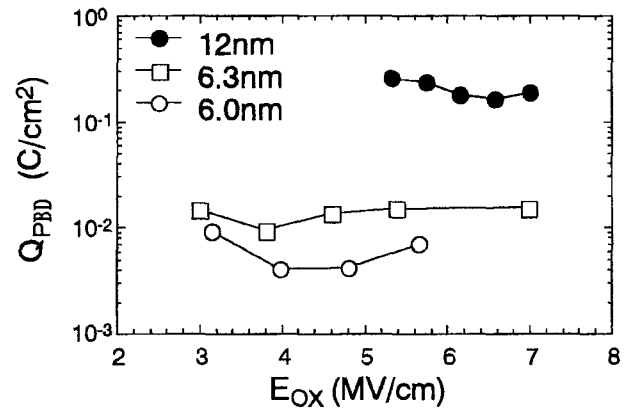


図2 基板ホットホール注入法を用いて、酸化膜を破壊した時の破壊までに流れた正電荷量と印加電界の関係

# 論文審査結果の要旨

半導体集積回路技術をさらに進展させていく上で、最も原理的な限界に近い課題はゲート酸化膜の薄膜化である。0.5 $\mu\text{m}$  世代で 10nm 程度であったゲート酸化膜厚は、0.18 $\mu\text{m}$  世代では 3nm、0.14 $\mu\text{m}$  世代では 2nm 程度と薄膜化を続け、10 原子層以下の膜厚となり、物理的な限界に近づいている。一方でゲート絶縁膜に印加される電界はデバイスの微細化とともに増大している。このように、物理的な限界まで薄膜化され、さらに厳しい動作条件で使用されようとしているゲート酸化膜の高品質化を行う上では、酸化膜の劣化及び破壊機構を解明することが必要不可欠であり、それに基づいて新たな酸化膜形成技術を創出することが重要である。著者は、シリコン酸化膜の劣化・破壊機構を明らかにするとともに、高品質な絶縁膜形成技術を確立した。本論文は、これらの研究成果を取りまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、Fowler-Nordheim (F-N) エレクトロン注入による Stress Induced Leakage Current (SILC) の原因を明らかにするため、基板ホットホール注入と F-N エレクトロン注入によって発生するシリコン酸化膜の SILC および膜中に蓄積される正電荷の特性を論じている。F-N エレクトロン注入によって膜中に正電荷が蓄積されるとともに SILC が発生し、そのリーク電流は、トラップを介して流れる成分と、シリコン/酸化膜界面付近の酸化膜中に蓄積した正電荷によりエレクトロンに対するエネルギー障壁が小さくなることによって流れるトンネル電流の成分とによることを明らかにしている。これらの結果は、基板ホットホール注入法を用いて、ホールをシリコン基板から選択的に注入した場合と同様の特性を示し、F-N エレクトロン注入により発生する SILC は、酸化膜に注入され蓄積されるホールによるものであることを明らかにしている。これは極めて重要な成果である。

第 3 章では、シリコン酸化膜の絶縁破壊機構の詳細について明らかにするため、F-N ストレス、基板ホットホール注入、基板エレクトロン注入実験を系統的に行った。特に Time Dependent Dielectric Breakdown (TDDB) 測定時の温度依存性を 3 年間以上にわたり評価し、酸化膜の破壊特性を論じている。通常、半導体デバイスが使用されるような 125 $^{\circ}\text{C}$  以下という温度では、エレクトロンの注入や酸化膜に印加される電界は直接的に絶縁破壊を発生させる要因ではなく、酸化膜へのホール注入が酸化膜破壊を発生させることを明らかにしている。これは酸化膜の絶縁破壊機構を決定付ける極めて重要な成果である。

第 4 章では、第 3 章の結果に基づき、ホールトラップの原因となる酸素欠損を形成しない酸化力の強い酸化方法を行うことが良質な酸化膜を形成するための指導原理であるとして、酸素ラジカルを利用する酸化・酸窒化方法を示した。酸化を行う際に紫外線をウェーハ及び酸素ガスに照射する方法及び Kr/ $\text{O}_2$  混合ガスによるプラズマ酸化方法を用いることにより、低温で欠陥の少ない酸化膜形成が行えることを示している。また、 $\text{N}_2\text{O}$  ガスを用い、Rapid Thermal Annealer (RTA) 炉と Furnace 熱処理炉において、酸窒化膜を形成し、その特性を評価している。RTA 炉で形成した酸窒化膜は、 $\text{N}_2\text{O}$  ガスの分解がシリコンウェーハ表面で起こるため、活性な酸化種の酸窒化反応への寄与があり、Furnace 熱処理炉で形成するものより良好であることを明らかにしている。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、微細トランジスタのゲート酸化膜の劣化・破壊機構を明らかにし、高品質な絶縁膜を提供する手法を示しているもので、半導体電子工学の発展に寄与する所が少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。